This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

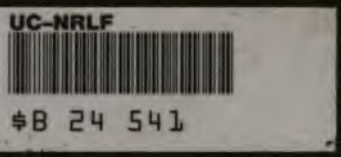
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QC
282
H4



YC 11259

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Erlangen Univ.
Class
H56L

Methode zur Bestimmung
der
Volumenänderung
beim
Schmelzen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Alfred Hess**
aus Alexandrien (Aegypten)

Tag der mündlichen Prüfung: **4. Januar 1905**

Königsberg i. Pr.
Buch- und Steindruckerei Leo Krause & Ewerlien.
1905.

377
H 586
LIBRARY
UNIVERSITY

Meinem teuren Freunde

Diplom-Ingenieur **Emil Vogel**

gewidmet.

161670

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Einleitung.

Von den Methoden, die Volumenänderung beim Schmelzen zu bestimmen, können lediglich zwei für exakte quantitative Untersuchungen benutzt werden, die hydrostatische und die dilatometrische. Obwohl jüngeren Datums hat die letztere mehr Verwendung und damit Verbesserungen erfahren als die auf dem archimedischen Prinzip beruhende, die trotz ihrer Einfachheit nicht weiter entwickelt wurde. Zweck dieser Arbeit ist, eine erfolgreiche Durchbildung der hydrostatischen Methode darzulegen und zu erweisen, dass dieselbe, weil auch modernen Forderungen genügend, dem Dilatometer sogar überlegen ist.

Trotz der Bedeutung, die die Kenntnis der Volumenänderung der Substanzen beim Schmelzen nicht nur für den Physiker und Chemiker, den Mineralog und Geolog hat — auch die Astrophysik und die Technik sind daran interessiert —, haben sich die Methoden zur Bestimmung dieser Grösse sehr langsam entwickelt.

Die erste wissenschaftliche Beobachtung stammt aus dem Anfang des 18. Jahrhunderts, wo Réaumur[1]) drei Kriterien dafür angibt, ob ein Körper beim Erstarren sich ausdehne oder zusammenziehe; er macht

1) hist. de l'acc. r. d. sc. 1726. S. 385.

ein nur qualitatives Urteil davon abhängig, ob die erstarrte Oberfläche konvex oder konkav ist; ob auf ein festes Stück gegossene Schmelze jenes in die Höhe treibe und drittens, ob ein in flüssiges Material getauchter fester Teil untersinke oder schwimme.

Die erste quantitative Untersuchung findet sich bei Marx[1]), der ein allerdings sehr rohes Verfahren anwendet, indem er die aus der zuerst erstarrten Oberfläche flüssigen Wismuths nachträglich herausgepressten warzenförmigen Teile abschneidet und deren Verhältnis zum ganzen Körpergewicht bestimmt.

So primitiv und angenähert diese Methoden auch waren, zu denen noch der Versuch zu rechnen ist, aus dem Verhältnis zwischen Gussform und Gussstück einen Schluss zu ziehen[2]), so haben sie sich mit einigen Modifikationen bis auf den heutigen Tag erhalten[3]).

Da eingehends behauptet ist, dass für quantitative Messung diese Wege nicht als vollwertig gelten können, muss darauf etwas näher eingegangen werden.

Nachdem Wrightson ebenso wie Réaumur qualitativ das Schwimmen von festen Körpern z. B. Eisen auf seiner Schmelze beobachten, verwerten Nies und Winkelmann den guten Gedanken, durch Variation des spezifischen Gewichtes des einzuwerfenden Probestückes — indem sie einen Kern von z. B. Kupfer in Zinn einsetzen — einer Grenze sich zu nähern, wo dasselbe gerade nicht mehr aufsteigt.

---

1) Marx. Jahrb. f. Chem. u. Phys. 1830. Bd. 28. S. 454.

2) Kammarsch. Jahrb. d. polytech. Inst. Wien XIX. S. 94. nach Journ. f. prakt. Chemie 1841. Bd. 22. S. 136. Töpler. Wied. Ann. 1894. Bd. 53. S. 343.

3) Nies & Winkelmann. Wied. Ann. 1881. Bd. 13. S. 43. Wrightson. Journ. of Iron a. Steel Inst. 1879. Vol. 2 nach Beibl. 5. S. 188 u. 817.

Ausser einer freilich nicht zu konstatierenden Gasentwicklung und der Störung durch Konvektionsströmungen (nach E. Wiedemann[1]) kommt noch eine weitere Fehlerquelle in Betracht, nämlich dass entweder an die kalt eingeworfene Masse sich flüssige ankrystallisiert oder, wenn erhitzt, ein Teil vom Festen abschmilzt, so dass auch direkte quantitative Messungen nach Wrightson, bei denen die eingeworfene Masse an einer Feder aufgehängt war,[2]) keine verlässigen Resultate bringen können; sehr viele Ergebnisse der Schwimmmethode widersprechen denn auch bereits qualitativ sämtlichen auf anderen Wegen angestellten Beobachtungen. Das jedoch trotzdem sich zeigende Auftauchen wird zuletzt von Carl Barus[3]) durch poröse Krustenbildung an dem eingeworfenen Stücke erklärt.

Dölter verändert das Verfahren von Nies und Winkelmann insofern, als er Körper von einem höheren Schmelzpunkt als die zu untersuchende Substanz und von bekanntem, verschiedenem spezifischen Gewicht in die Schmelze wirft und durch das Schwimmen oder Untersinken derselben Grenzen erhält. Abgesehen von den gleichen Störungsmöglichkeiten wie bei den oben erwähnten Versuchen muss Dölter die Schmelze um 100—150° überhitzen um sie dünnflüssig zu machen, so dass von quantitativer Genauigkeit hier auch nicht gesprochen werden kann.

Aus der Differenz zwischen Gussform und Gussstück schliesst Kammarsch[4]) auf die Kontraktion; nach Marx[4]) führt jedoch diese Untersuchung wegen

---

1) Wied. Ann. 1883. Bd. 20. S. 235.

2) l. c. Da der Urtext mir nicht erreichbar, war es nicht möglich zu kontrollieren, ob die Feder gegen Temperatureinflüsse gesichert war, welche die Ergebnisse sehr beeinflussen.

3) Philos. magaz. V. 1893, series XXXV p. 173.

4) Kammarsch. l. c. 136.

grundlegender Fehler zu vollkommen falschen Resultaten.

Der Töpler'sche Versuch, den beim Erstarren entstehenden Hohlraum einer kurzen eisernen Flasche mit einer Flüssigkeit auszuwerten, verlangt eine Reihe von Korrekturen, indem z B. die errechnete Ausdehnung des Körpers abzuziehen ist; wie der Verfasser selbst erklärt, unterliegt das Verfahren mehrfachen Störungen.

Wenn somit allen diesen Methoden Verlässigkeit in quantitativer Beziehung mit Recht abzusprechen ist, so behalten sie nichtsdestoweniger ihren Wert, da sie wenigstens qualitativ Aufklärung bringen können, wo Dilatometer und hydrostatische Wägung bis heute noch nicht anwendbar sind.

Diese Unzulänglichkeit der beiden Hauptmethoden, ein Versagen bei höheren Temperaturen erklärt sich ebenso wie andrerseits der Vorteil genauer Messungsmöglichkeit aus der Notwendigkeit besonderer Vorbedingungen: Es ist die Kenntnis der Grösse eines Gefässes und dessen Ausdehnungskoeffizienten erforderlich, ebenso das Bekanntsein des mit der Temperatur variablen spezifischen Volumens einer Flüssigkeit von bestimmten Eigenschaften (bei Dilatometer auch die Menge), deren wechselnder Einfluss an Hand genauer Temperaturverzeichnungen zu korrigieren ist. Da die Ansprüche an die Füll- resp. Badeflüssigkeit sehr mannigfaltiger Natur sind, so fällt eigentlich die Grenze der Benutzbarkeit beider Methoden mit der Kenntnis brauchbarer Flüssigkeiten zusammen. Die heutigen Flüssigkeiten genügen den verschiedenen Forderungen in sehr ungleichem Grade. Kleine kubische Ausdehnung besitzt Quecksilber im Gegensatz zu den Ölen, welche ihrerseits die Möglichkeit bieten, bei hohen Temperaturen zu beobachten; Wasser

hat viel Verwendung gefunden, weil seine Eigenschaften sehr genau bekannt sind[1]).

Wenn bei solchen gleichen Vorbedingungen das von Kopp[2]) zuerst angewendete Dilatometer, das bekanntlich aus einem den Körper und Füllflüssigkeit enthaltenden Gefäss mit angeschmolzenem feinem Steigrohr besteht und an der Bewegung des Meniskus in der Kapillare die Volumenänderung erkennen lässt, so oft Verwendung gefunden hat gegenüber der hydrostatischen Messung, dürfte der Hauptgrund darin liegen, dass neben der grösseren Bequemlichkeit, die Volumenänderung einfach abzulesen — statt mühselig auszuwiegen, neben der stetigen Beobachtungsmöglichkeit — statt stufenweiser Verfolgung, die Geschmeidigkeit der Dilatometermethode eine so grosse ist. Je nach den Forderungen erhöht Spring[3]) den Genauigkeitsgrad auf Kosten der Stetigkeit (kurze sehr feine Kapillare), verzichtet E. Wiedemann[4]) auf exakte quantitative Resultate zu Gunsten tagelanger Verfolgung von Volumenschwankungen bei Molekularumlagerungen ($1\,^1/_2$ m lange Kapillare in der Luft); reduziert Töpler[5]) die Genauigkeit durch Anbringen eines relativ weiten Steigrohres, da sonst die Bläschen hoch erhitzten Öles stören; geht Vicentini[6]), Lüdeking[7]) und Töpler[5]) schliesslich zu einem Dilato-

---

1) Für hohe, oberhalb des Siedepunktes von Öl liegende Temperaturen wurden rohe Proben mit verschiedenen Salzen angestellt, welche kein ungünstiges Resultat ergaben; indess konnte ein definitives Urteil über die Verwendbarkeit noch nicht gefällt werden.

2) Liebig Ann. 1855. Bd. 93. S. 129.

3) Bull, de l'acc. r. d. Belgique. 1875. S. 446.

4) Wied. Ann. 1878. Bd. 3. S. 238.

5) l. c. S. 349 u. 352.

6) Atti della r. acc. di Torino 1887 n. Beibl. 11. S. 230.

7) Wied. Ann. 1888. Bd. 34. S. 21.

meter ohne Füllflüssigkeit über, das endlich Barus[1]) zu einem solchen ohne Gefäss modifiziert, indem derselbe die infolgedessen minime Bewegung des Meniskus mittels elektrisch meldenden Mikrometers misst.

Einer solchen Betonung und Entwicklung einzelner Seiten auf Kosten anderer ist das archimedische Prinzip nicht fähig; hier darf nicht ein Punkt vernachlässigt werden, um an anderer Stelle mehr zu erreichen, sondern qualitativ sichere Untersuchung fällt hier mit genauer quantitativer zusammen. Deshalb, wegen der hiermit fortwährend verbundenen Mühseligkeit hat Erman[2]) im Verlauf von fast 80 Jahren nur ein Paar gründliche Nachfolger gefunden Batelli und Palazzo[3]), hat ein dritter, Vicentini[4]) diesen Weg nur zu einer einzigen Kontrollbestimmung benutzt.

Der Verlauf folgender Untersuchung liefert selbst den Beweis, dass die hydrostatische Wägung zu nur angenäherter Messung kurzerhand nicht geeignet war, dass sie sich dagegen nach genauer Verfolgung aller Erscheinungen zu einer exakten und modernen Ansprüchen vollkommen genügenden Methode entwickeln liess.

---

1) l. c. S. 175.
2) Pogg. Ann. 1827. Bd. 9. S. 557.
3) R. acc. dei Lincei 1885 n. Beibl. 9. S. 730.
4) R. acc. dei Lincei 1890 Bd. 6. S. 121 n. Beibl. 16. S. 15.

Vorversuche.

Das archimedische Prinzip gibt bekanntlich eine Beziehung zwischen dem Gewicht eines Körpers in Luft und seinem scheinbaren in einer Flüssigkeit, und sagt aus, dass der Körper um das Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge leichter wird. Bei Kenntnis des spezifischen Gewichts des Bades kann hieraus rückwärts das verdrängte Flüssigkeitsvolumen d. h. das des Körpers erhalten werden. Geschieht dies bei verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir indirekt eine Beziehung zwischen diesen und der Volumenänderung.

Ursprünglich ging meine Absicht dahin, bei höherschmelzenden Körpern die Erman'sche Methode (mit stufenweiser Erwärmung und Auswiegen) zu nur angenähert quantitativen Bestimmungen auszubilden. Indess ergaben schon die ersten Versuche solche Schwierigkeiten, dass von dieser Methode abgegangen werden musste; es zeigte sich die Notwendigkeit, erst für gewöhnliche Temperaturen die Methode vollständig zu beherrschen. Deren Anwendnng für höhere Temperaturen bleibt einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Die Tatsache, dass die hydrostatische Methode so selten Anwendung gefunden hatte, dass sogar ein Kopp[1]) sie fallen gelassen, erweckte den Gedanken,

1) l. c. S. 136.

zunächst auf die Fehler zu achten, um vor allem hier die bessernde Hand anzulegen. Denn dass diese bei höheren Temperaturen noch stärker hervortreten würden, war zweifellos.

Als wenigst anziehender Umstand bei Erman erschien in erster Linie die Notwendigkeit, in stufenweiser Erwärmung den Auftrieb jedesmal erst auszuwiegen, was neben der durch diese länger dauernde und so oft wiederholte Kleinarbeit verursachten Ermüdung und dadurch merkbaren Fehlerquelle den direkten Nachteil hat, dass Unstetigkeiten zwischen diesen Stufen nicht zum Vorschein kommen, Schwächen die das Dilatometer nicht kennt.

Für eine kontinuirliche hydrostatische Messung nun, wie sie ein Aräometer oder Jolly's Federwage ermöglichen, ist erstes Erfordernis, dass im Bad Gleichgewicht herrscht, d. h. nicht Strömungen die empfindliche Messvorrichtung beeinflussen. Um dies zu erreichen wurde die Erwärmung mittels eines elektrischen Heizofens vorgenommen; Erman konnte von seinem Sandbade eine strömungslose Erwärmung nicht verlangen, was die so handliche und in den feinsten Nuancen regulierbare elektrische Heizung ermöglichen musste.

Ein vorläufiger, ähnlich wirkender Apparat sollte über diese Möglichkeit Aufschluss erteilen und zwar auf Grund der Überlegung, dass die Konvektionsströmungen im Bade dadurch entstehen, dass die wärmeren Teile leichter als die kalten sind und daher nach oben streben, während diese zu Boden sinken; sollte es nun gelingen, das Bad von oben aus nach unten zu erwärmen, so war die Ursache für jene Störung vermieden.

Die Anordnung bestand aus einem Becherglas mit dem Bad als Inhalt, das in einem grösseren mit Wasser gefüllten Gefässe stand. Wurde durch eine

in dieses eingelegte Rohrspirale heisses Wasser so geleitet, dass es oben eintrat und an Temperatur verlierend unten endete, so musste in diesem äusseren Becher die oberste Wasserschicht am heissesten werden; das innere Gefäss nahm dann allmählich dementsprechende Temperaturschichten an. Mittelst Thermometer, später auch mit Thermoelementen liess sich dies genau feststellen. Eventuelle doch etwas vorhandene Strömung wäre zu erklären gewesen durch Abkühlung der Oberfläche und relativ schnelle Erwärmung, beides Erscheinungen, die im elektrischen Heizofen vermieden werden konnten.

Der Hauptgrund gegen ununterbrochene Anstellung der Untersuchungen war hiemit beseitigt, so dass der Nachteil diskontinuirlicher Beobachtung und umständlichen Auswiegens ausgeschaltet werden durfte: verschiedene Überlegungen liessen Jolly's Federwage als dazu geeignetstes Instrument erwählen.

Ein Bedenken schien indessen die bisherigen Erfolge zu nichte zu machen. Bei der hydrostatischen Methode ist eine genaue Temperaturmessung erforderlich, weil nach derselben das spezifische Volumen des Bades einer Tabelle zu entnehmen ist, um als Faktor in der Endgleichung aufzutreten. Bei vorsichtiger stufenweiser Erwärmung konnte man Bad- und Körpertemperatur als gleich annehmen. Dagegen war hier auch bei sehr allmählicher Erhitzung stets ein messbares Temperaturgefälle zwischen Bad und Körper zu erwarten, besonders während der Schmelzperiode, so dass es nicht genügen konnte, nur die erste abzulesen. Die Lösung brachte der glückliche Gedanke, die Aufhängefaden an der Jolly'schen Feder als Thermoelemente auszubilden, so dass ein Drätepaar in den Becher tauchend direkt die Körpertemperatur erkennen lässt, und ein zweites ausserhalb desselben

endigend stets die Badtemperatur in der nächsten Umgebung des Bechers mit beliebiger Genauigkeit angibt.

Nachdem so alle bisherigen Nachteile durch die erreichten Verbesserungen beseitigt waren, wurden verschiedene neue Unsicherheiten bemerkt, zunächst insofern, dass die drei Ablesungen hintereinander geschehen mussten statt gleichzeitig; ferner dass deren Häufigkeit resp. das untätige und doch aufmerksame Abwarten auf die Schärfe der Ablesung ungünstig wirkte; schliesslich dass der Genauigkeitsgrad nicht sehr gross sein konnte, weil die Feder trotz einer Phosphormenge von 50 Gramm nur einige 20 mm im Verlaufe des Versuches beschrieb. Eine weitere Vermehrung von Phosphor war untunlich, um die Feder nicht zu sehr zu beanspruchen, was die Gefahr elastischer Nachwirkungen vergrössert hätte. Aus dem gleichen Grunde war es nicht angängig, eine Spirale aus schwächerem Drat oder weiterem Windungsdurchmesser zu nehmen; die einzige Möglichkeit, das Federspiel zu vergrössern bot das Mittel, die Windungszahl zu vermehren d. h. die Feder länger zu machen; dies fand jedoch in der Höhe des Arbeitsraumes seine Begrenzung. Schliesslich erwies sich die Anordnung als brauchbar, die geringe Federsenkung mittelst Schwinghebels in eine Spiegeldrehung zu übertragen, so dass durch Fernrohrablesung eine beliebig genaue Messung möglich wurde.

Bei den nunmehrigen Verhältnissen war es nur noch ein Schritt, von der subjektiven punktweisen Ablesung zu einer stetigen automatischen Registrierung überzugehen, wodurch zugleich die oben vermerkten kleineren Ungenauigkeiten beseitigt waren.

Hauptverfahren.

Definitiver Apparat.

Nach dem Vorhergehenden ist die Zeichnung unschwer zu verstehen; dieselbe stellt die Anordnung dar, wie sie sich gegen den Schluss der Versuche ausgebildet hatte.

Die an der Decke aufgehängte, durch die sie einhüllende Pappröhre gegen Luftzug geschützte Stahlfeder **a** von 180 Windungen (zugelassene Maximalbeanspruchung der Elastizität 8 kg/mm²) ist durch den Rahmen **c**, in welchem ein frei bewegliches Schälchen zur Aufnahme von Tara und Aichgewicht, und die beiden Eisendräte **d d**, sodann von dem Querstab **e** ab vermittels des durch ein Schutzdach **A** führenden Porzellanstabes **f** und seiner beiden Paare Thermodräte mit dem in Becher **b** zu untersuchenden Körper belastet. (Die gespannten Thermodräte sind durch Bohrungen des Porzellanstabes geführt[1]). Becher **b** schwebt frei beweglich inmitten des mit Badeflüssigkeit gefüllten Gefässes **B**, welches seinerseits an dem Ringeisenträger **g** mit Hülfe dreier verstellbarer Schrauben genau senkrecht hängt; dass **B** von dem in Millimeterabstand ihn umgebenden Heizofen **h** nicht berührt

1) Der Porzellanfabrik Retsch & Comp., Wunsiedel bin ich für wiederholt äusserst schnelle Erledigung verschiedener Wünsche zu Danke verpflichtet.

wird lässt sich durch Montierung auf dem Dreieckgestell **i** mittelst der Stellschrauben **k** erreichen; Spiegel **l** gestattet eine genaue Kontrolle, bevor der Pfropfen aus Asbest **m** eingesteckt wird.

Der Ofen **h** besteht aus einem Porzellanrohr mit eingeschnittenem Gewinde, in welches der (Strom führende) Nickeldrat eingelegt ist; in ein mit Asbestpappe innen und aussen verkleidetes Blechgefäss eingepasst ist der Zwischenraum mit Holzasche als schlechtem Wärmeleiter ausgefüllt.

Die gradlinige Bewegung der Feder wird mittels des am feinen Platindrat **n** eingehackten Hebels **o** in eine Drehung des Hohlspiegels **p** verwandelt, welcher ein gerades wagrechtes Stück des Kohlenfadens der Glühlampe **q** auf den Registrierapparat **r** reflektiert, wo ein senkrechter feiner Schlitz nur einen Punkt des Glühfadens auf das Bromsilberpapier der Walze wirken lässt. Trotz einer Bildentfernung vom Spiegel von 3—4 Meter gelingt es, eine ca. halbmillimeterstarke Zeichnung zu erhalten, durch Benutzung der stellenweise als Sammellinse wirkenden Kugelgestalt der elektrischen Glühbirne.

An dem Drehhebel des Spiegels führen vier 0,1 mm^2 Kupferdräte isoliert entlang, welche auf der Glasschale **s** durch vier kleine Klemmschrauben an die durch Bohrungen der Schale kommenden Thermodräte angeschlossen die Verbindung mit den Galvanometern **t** ermöglichen. Um die Federempfindlichkeit bei der Drehung nicht zu beeinträchtigen, sind die Dräte bei **s** und den Isolierknöpfen **u** zu Spiralen gewunden; aus dem gleichen Grunde ist der Platindrat **n** möglichst lang.

Die Thermoelemente bestehen aus Konstantan und Eisen.

Eine sehr empfindliche Temperaturregistrierung der Feder erfolgt durch drei hintereinander geschaltete

Thermoelemente, welche in Abständen in die Kartonhülse eingesteckt sind.

Die wagrechte Registrierwalze **v** für die Temperaturkurven — in der Zeichnung ebenso wie **r** nicht eingeschlossen dargestellt — dreht sich mit der senkrechten **r** synchron durch Vermittlung des beiderseits an Schnurscheiben befestigten Fadens **w**. Die treibende Kraft liefert das Gewicht **x**, so dass die Uhr **y** mittels des (austauschbaren) Zahnräderpaares **z** nur als Hemmwerk funktioniert. α und β sind feststehende Spiegel zur Zeichnung einer Abscissenachse, γ und δ Glühlampen.

In die Zeichnung nicht eingetragen sind selbstverständliche Hilfsapparate wie Schalthebel, Regulierwiderstände und dgl. sowie das Eisgefäss mit den kalten Thermoenden.

In halber Grösse ist noch die Aufhängung des Bechers **b** und die Thermodratführung für spezifisch leichtere Körper als die Badeflüssigkeit zu ersehen

Grundversuche.

Vor Inangriffnahme jeder eigentlichen Untersuchung wurden folgende Grundversuche angestellt:

1. Die Elastizität der Spiralfeder wurde trotz der sehr geringen Beanspruchung einigen Proben durch mehrstündige Belastung unterworfen. Da die Spiegelablesung ein Senken nicht erkennen liess, wurde die Federwirkung für richtig angesehen.
2. An den Thermoelementen wurde eine Aichung vorgenommen, welche zugleich den Beweis vollkommener Stetigkeit von deren elektromotorischen Kraft als Funktion der Temperatur erbrachte. Es wurde dies in der Weise aus-

geführt, dass das Thermoelement in langsam erwärmtem Wasser sich befand, dessen Temperatur zugleich ein Thermometer mit $^1/_5$ Gradteilung angab. Entsprechend der steigenden Temperierung verzeichnete der Spiegel am Galvanometer eine Kurve auf der Walze; sowie das Termometer je 5 Grade fortgeschritten war, wurde die Walze bis zu ihrem Anfangspunkt zurückgedreht, so dass einer jeden solchen Temperaturstufe ein neuer, höher liegender Linienzug entspricht. Die genau gleichen Abstände der Kurvenbeginne bewiesen den linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft von Eisen-Konstantan und die Einwandfreiheit der getroffenen Anordnung trotz der mehrfachen Klemmenverbindungen (bei **s** und **u**).

3. Die bei dem Vorverfahren subjektiv angestellte Untersuchung, ob die Ursache der Konvektionsströmungen vermieden sei, wurde durch eine Aufnahme wiederholt, indem die beiden Thermo elemente in ein Viertel und drei Viertel Badtiefe tauchten; dieselbe bewies die schichtweise Erwärmung des Bades von oben nach unten ohne Temperaturzuckungen.

Aufnahmen.

1. Reihe.

Die Verwendbarkeit der Methode sollte zunächst an der Auftriebsänderung eines festen Körpers im Wasser beurteilt werden, dessen spezifisches Gewicht der Tabelle von J. D. Everett[1]) entnommen wurde;

1) J. D. Everett. Illustrations of the C. G. S.-systems of units. 4. Aufl. 1891.

als Messkörper in dem dünnwandigen Glasbecher diente ein Stück Glasstange von bekannter kubischer Ausdehnung (Schott in Jena).

Entsprechend den Hinweisen der Litteratur wurde darauf geachtet, luftfreies Wasser zu verwenden, was durch Auskochen sich erreichen lässt; hier wurde ausserdem destilliertes genommen.

Die Störungen der ersten Aufnahmen waren folgender Art:

Trotz aller Vorsicht beim Einbringen in das Bad blieben am Boden des Bechers b kleine Luftblasen, welche beim Erwärmen bedeutend vergrössert, das Sinken des Gefässes hinderten; als günstig empfahl sich eine leichte Rundung des Becherbodens.

Eine merkwürdige, wiederholt gebrochene Diagrammkurve wurde nach mehrfachem Erscheinen auf Kapillarkräfte zurückgeführt. Bei sofort wiederholter Erwärmung des gleichen Bades gerieten Dratknoten der Thermoelemente an die durch die erstmalige Erhitzung und Verdunstung gesunkene Wasseroberfläche, deren Spannung die Auftriebbewegung hinderte, bis die wachsenden Kräfte sich durch einen Ruck befreiten, und das Spiel von neuem begann. Ein Verkürzen der Dratschlingen, Erhitzen bis nur 90° und jedesmaliges Neuauffüllen behob die Störung.

Eine trotz Auskochen des Wassers sich zeigende Bläschenbildung liess sich nach vielen vergeblichen Nachforschungen auf zwei Ursachen zurückführen.

Zunächst wurde beobachtet, dass manchmal die Luftblasen nur aus dem Innern des Bechers hervorkamen; die Konstatierung, dass diese Erscheinung sich lebhafter zeigte, als einmal das innere Thermoelement erneuert worden war, wies auf die Deutung, dass der blanke Eisendrat des Konstantan-Eisenelementes in dem luftfreien und weil destillirt für Fremdstoffe sehr aufnahmebegierigen Wasser oxydierte.

Überziehen des Eisendrates mit wasserbeständigem Lack beseitigte diesen Übelstand.

Trotzdem war die Bläschenbildung nicht vollständig behoben, bis die Erklärung gefunden wurde, dass ausgekochtes Wasser nach mehrstündigem Stehen mit freier Oberfläche wieder Luft absorbiert hatte; daher die merkwürdige Erscheinung, dass gerade die Wiederholung eines Versuches mit dem gleichen Bade die Blasenbildung aufwies.

Den von E. Wiedemann[1]) angewendeten Gedanken, mittels einer Ölhaut das Verdunsten von Wasser zu verhindern, auf Beschränkung des Luftzutritts zu variieren, lag nahe. Indess wurde nach einigen Proben wieder davon Abstand genommen, da eine nach mehrmaliger Erwärmung sich zeigende Trübung des Wassers auf eine leichte Lösung des Öles in demselben deutete; ferner war eine Benetzung des Bechers mit Öl nicht vollständig zu vermeiden trotz grösster, sehr lästiger Vorsicht: beides neue, noch unkontrollierbare eventuelle Fehlerquellen, welche bei den sonstigen Unsicherheiten nicht riskiert werden durften.

Daher musste die Vorkehrung genügen, das Bad direkt vor jedem einzelnen Versuch ohne Umschütten in seinem Gefäss zum Sieden zu bringen (mittels eines zweiten elektrischen Ofens, dessen geringerer Widerstand eine schnelle Erwärmung gestattete) und gleich darauf in einem Wasserbad zu kühlen.

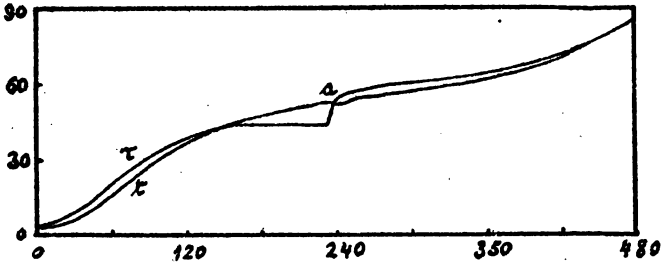
Auf diese Weise gelang es nunmehr regelmässig qualitativ richtige Kurven zu erhalten.

Bevor dazu übergegangen wurde, die Auftriebänderung im Wasser genauer zu verfolgen, wurden einige Aufnahmen eines Schmelzprozesses gemacht.

---

1) Wied. Ann. 1873. Bd. 3. S. 239. Anm.

Ein Diagramm von Phosphor (Fig. 1.) lässt deutlich das Konstantbleiben der Schmelztemperatur (t) erkennen, obwohl das Bad (τ) sich höher erhitzt. In diesem



Figur 1.

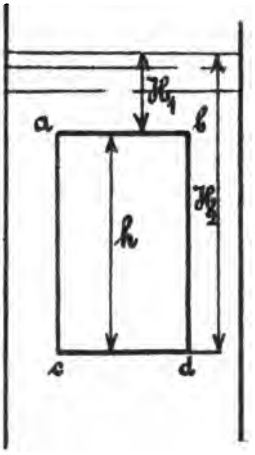
Diagramm ist mit Absicht die Anfangstellung beider Temperaturregistrierungen zum Zusammenfallen gebracht, um eine Temperaturdifferenz auf den ersten Blick zu ersehen. Die sich hier zeigende fehlerhafte Erscheinung, dass nach beendeter Schmelzung (a) die Körpertemperatur höher sich angiebt als die des Bades, liess sich dahin deuten, dass die beiden Elemente durch eine Höhendifferenz von ca. 3 cm. in verschieden temperirten Badschichten sich befanden, sowie dass die Erwärmung zu schnell erfolgt war. In der Folge erhielten die Aufnahmen eine Dauer von sechs bis zwölf Stunden statt bisher nur zwei.

Zugleich führten diese Überlegungen zu der Erkenntnis, dass die Stelle, an welcher das äussere Thermoelement endete, nicht richtig war. In der Absicht dasselbe möglichst gleichmässiger Temperatur auszusetzen, hatte es seine Lage unter dem Boden des Bechers b erhalten, während die einzig korrekte

Stelle die Mitte des zwischen Becher b und Badegefäss B gebildeten ringförmigen Raumes ist. Folgende Überlegung beweist dies:

Befindet sich ein Körper a b c d in einer Flüssigkeit, so lastet auf der oberen Fläche a b ein Druck entsprechend der Höhe H_1. Nach aufwärts wirkt auf c d der specifische Druck H_2. Die Resultierende, der Auftrieb entspricht der Differenz

$$H_2 - H_1 = h.$$



Mithin hat lediglich der Zustand dieses zu h gehörigen Ringes Einfluss auf die Änderung des Auftriebes.

Verschiedene Aufnahmen gaben Aufschluss über die Temperaturdifferenz innerhalb der Höhe h durch entsprechende Anbringung zweier Thermoelemente. Ein drittes in der Mitte des Bechers zeigte an, dass die mittlere Temperatur jener beiden genügend genau erhalten wird.

Eine Störung der Galvanometer verdient noch Erwähnung: kurz vor Beginn einer Aufnahme zeigte sich einmal negative elektromotorische Kraft, die nach einer Viertelstunde wieder verschwand. Die Erklärung war, dass eine der kleinen Klemmschrauben auf der Schale s nachgeschraubt worden war, wobei die Handwärme deren Temperatur etwas erhöht hatte, so dass sie als „Lötstelle" von Konstantan und Kupferdrat reagierte.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die Erkenntnis, dass schon die geringe Handwärme solchen Einfluss zeigte, führte dahin, mittels Schutzbleches A die direkte Luftströmung vom heissen Ofen nach oben abzuhalten; nötigenfalls konnte eine Wachstuchhülle von hier aus den ganzen unteren Teil des Apparates glockenförmig absperren. Zugleich wurden die kleinen Schrauben bei s in Asbestwatte gewickelt.

2. Reihe.

Der zweite Schritt, von qualitativ zu quantitativ richtigen Aufnahmen förderte neue Fehlerquellen zu Tage. Als Kriterium hiebei diente neben der etwas langwierigen Berechnung der Kurven der Wunsch, dass nach der Abkühlung die Ausgangslage wieder erreicht werden musste.

Nachdem die ersten Aufnahmen zu tiefes Sinken und Nichtzurückkehren in die Anfangsstellung angaben, obgleich am erkalteten Apparat nichts zu entdecken war, was hätte schwerer werden können, zeigte ein unterbrochener Versuch den ganzen Porzellanstab f mit Tautropfen bedeckt. Ein Senken des Schutzbleches A, welches bisher unmittelbar unter der Schale s angebracht war, tiefer als das untere Ende des Stabes hatte zuerst entgegengesetzten Erfolg; dasselbe wirkte als Fangschirm und liess die zur untersten Kante gleitenden Tropfen direkt auf die Thermodräte fallen, so dass die entwickelte Aufnahme Zuckungen aufwies.

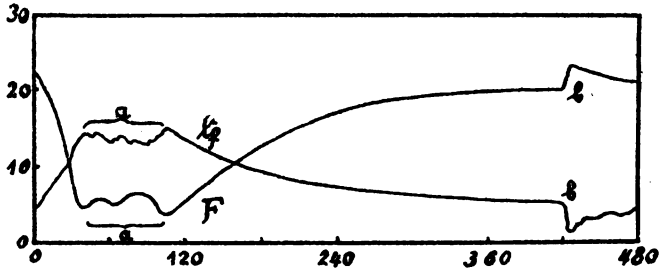
Eine konstruktive Kleinigkeit, die Umbiegung der untersten Schirmkante nach aussen hatte Erfolg; die folgenden Diagramme gaben meist ein annähernd richtiges Resultat; eine Rückkehr in die Ausgangslage war dagegen sehr ungenau.

Da an der ganzen Anordnung eine Ursache für diese Unregelmässigkeit nicht mehr zu finden war, musste trotz der übereinstimmend günstigen Resultate

der mehrmaligen Grundversuche über die elastische Nachwirkung doch die Feder die Ursache der Störung bergen.

Die Verfolgung eines eigentlich naheliegenden Gedankens, die Feder auf thermische Ein- und Nachwirkung einer näheren Betrachtung zu unterziehen — die letzten Aufnahmen fanden im Hochsommer statt, während die Grundversuche im Frühjahr angestellt worden waren — sollte jenen Schluss bestätigen.

Der Laboratoriumsraum wurde innerhalb 4 Stunden bis zu einer Temperatur von ca. 35° C. geheizt und dann allmählicher Abkühlung überlassen; zu gleicher Zeit wurde eine 24 stündige Aufnahme gemacht, um eine eventuelle Bewegung der ohne Bad frei belasteten Feder zu verfolgen, wobei die Temperatur mittels eines Thermoelementes registriert wurde, welches in der Kartonröhre der Feder endete.



Figur 2.

Das Resultat dieser Untersuchung (Fig. 2.)[1]) erwies, dass die Feder nicht nur beeinflusst wurde von

1) Die Originalaufnahmen sind immer zwei getrennte Blätter für die Temperaturen und die Federbewegung; hier sind die Kurven zusammengezeichnet in verkleinertem, oft nur in den Abscissen verkürztem Massstabe, welcher an den Millimeterzahlen auf der Figur erkenntlich ist. (F Federbewegung, t_f Federtemperatur).

der Temperatur, sondern dass sie derselben sogar empfindlicher folgte als das ohne Widerstand arbeitende Galvanometer; die Stellen a, wo der Ofen neu angefacht wurde, entsprechen sich sehr deutlich auf beiden Blätttern, ebenso bei b, in welchem Zeitpunkt eine in einen kalten Raum führende Tür geöffnet wurde.

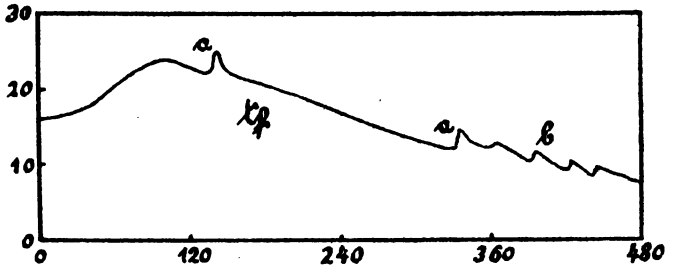
Nachdem hiemit ein sogar grosser Einfluss von Temperaturänderungen auf die Federstellung nachgewiesen war, standen zwei Wege offen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen: entweder war die Temperatur konstant zu halten — wie das Gelingen der Grundversuche zu deuten war — oder die Einwirkung der Wärme durch Mitregistrieren der Federtemperatur nachträglich an der erhaltenen Auftriebskurve zu berücksichtigen.

Da für jenes Verfahren ein vollständiges Umräumen und Neuaufstellen der ganzen Anordnung in einem Kellergewölbe von gleichmässiger Temperatur sehr umständlich und zeitraubend war, lockte der zweite Weg: Seine Gangbarkeit war bewiesen, wenn die Federbewegung sich als regelmässige Funktion der Temperatur zeigen sollte.

Dieser Untersuchung dienten mehrmalige Wiederholungen der „Heizaufnahme", wobei zugleich die Aufgabe gestellt war, die Temperaturregistrierung genauer zu untersuchen, da ihre Empfindlichkeit nunmehr höheren Ansprüchen genügen musste.

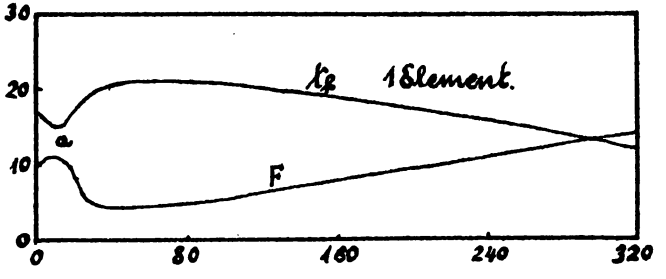
Von solchen Störungen liessen sich im Diagramm (Fig. 3.) die mehrmaligen Unstetigkeiten bei a sofort erklären, indem hier an den kalten Thermoenden Eis nachgefüllt worden war; dagegen waren die Zuckungen (b) erst nach einiger Überlegung auch auf Schwankungen der Temperatur am kalten Thermoende zu deuten: dadurch dass das nur im untersten Ende Öl enthaltende Glasrohr mit den Thermoelementen bis auf den Grund des Eisgefässes reichte, vermittelte

es nur die dort vorhandene Temperatur mit ihren Schwankungen, welche insofern entstehen konnten,



Figur 3

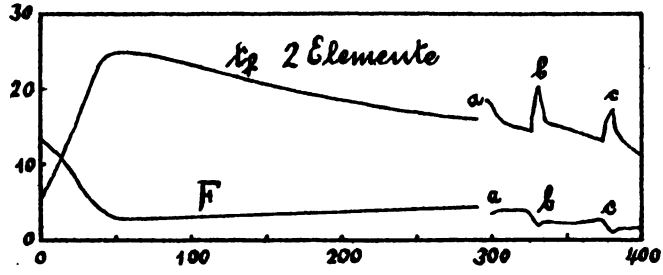
als bei Vorhandensein von nur wenig Eisstücken in relativ viel Eiswasser die untersten, specifisch schwersten Teile etwas über Null temperiert waren, bis ein eingeklemmt gewesenes Eisstück durch Nachschmelzen frei wurde und in das Eiswasser gleitend dessen Tem-



Figur 4

peratur bis in die untersten Schichten rasch erniedrigte. Dass diese Erklärung entsprechend der Gestalt der

Kurvenfehler richtig sein dürfte, beweist das von diesen Erscheinungen befreite Diagramm (Fig. 4.), wo das Rohr mit den Thermodräten nicht im Eiswasser sich befand, sondern in einem guten Wärmeleiter, welches von kleinen Eisstückchen umgeben war. Den Grund der indes auch hier noch nicht zu deutenden Unregelmässigkeit, des Sinkens bei a bringt die folgende Aufnahme. Eine Verbesserung veranlasste noch die letzte Untersuchung, eine genauere Temperaturregistrierung, indem künftig in der Federhülse zwei Thermoelemente hinter einander geschaltet wurden.



Figur 5.

Diagramm (Fig. 5.) lässt diese grössere Empfindlichkeit deutlich erkennen; dieselbe kam auch den folgenden Gedanken zu statten, welche der letzten Störung der Thermoströme auf den Grund gehen wollten. Zunächst ist die kleine Krümmung a eine Folge davon, dass die schreibenden Glühlampen zehn Minuten lang gelöscht waren: ein Beweis von Strahlungseinflüssen.

Auf gleiche Erklärung führten die bedeutend grösseren Unstetigkeiten b und c, welche hervor-

gerufen waren lediglich durch ca. zehn Minuten dauerndes, ruhiges Stehen neben den Apparaten bez. durch längeres lebhaftes Herumgehen im ganzen Zimmer.

Die unerwartete Konstatierung, dass auch die Feder alle drei kleinen Störungen zu erkennen gibt, steigerte sich zur wertvollen Einsicht durch die Tatsache, dass jedes Mal ein kleiner Nachwirkungsfehler beibehalten wurde.

Bei solcher Nachgiebigkeit gegenüber den kleinsten Einflüssen war es nicht möglich, durch nachträgliche Korrekturen die Fehler zu beseitigen; trotz des nicht misslungenen Diagramms Fig 4. wurde daher mehr Gewicht auf 5 gelegt, so dass die Messungen doch bei konstanter Temperatur vorzunehmen waren.

3. Reihe.

Um annähernd gleichmässige Temperatur während der Dauer einer Aufnahme zu erreichen, wurden die Apparate in einem Kellergewölbe aufgestellt, dessen grösste Temperaturschwankungen trotz eines sehr heissen Sommers nur Bruchteile von Graden betrugen. In Beachtung der letztgemachten Erfahrungen wurde die Temperatur in der Federhülse mittels dreier hintereinander geschalteter Thermoelemente einer noch empfindlicheren Kontrolle unterstellt (1^0=20 mm), deren Registrierung indess jetzt nur den Zweck hatte etwa aufgetretene Störungen des Gleichgewichts anzugeben, damit die dazu gehörige Federaufnahme eliminiert werden konnte.

Der Einfluss der Glühlampenstrahlung wurde durch besondere Vorrichtungen, Schutzschirm u dgl. beschränkt, und eine Wärmestrahlung des eigenen Körpers dadurch vermieden, dass sämtliche Schaltungen und Regulierungen vom Nebenraum aus betätigt wurden, und dass eine Aufnahme erst ca. eine halbe Stunde nach beendeter Aufstellung begonnen werden durfte.

Mehrfach wiederholte Aufnahmen stellten die sichere Grundlage der nunmehrigen Untersuchungen fest. Dieselben liessen erkennen

1. dass während einer 24 stündigen Aufnahme die Temperatur annähernd konstant blieb.
2. dass die Feder innerhalb dieser Zeit ihrer Belastung nicht nachgab.
3. dass die Anfangsstellung vor der erfolgten Beschwerung wieder vollkommen erreicht wurde, wenn dieselbe nach beendetem Versuch wieder abgenommen war.

Die nunmehr vorgenommenen Auftriebversuche in Wasser liessen jedoch immer noch einen kleinen Fehler, ein zu tiefes Sinken des Glasbechers erkennen, dessen Ursache erst nachträglich gefunden wurde, bei dem späteren Versuch, die Volumenausdehnung des Ölbades bis 250° auf die gleiche Weise, mittels d e

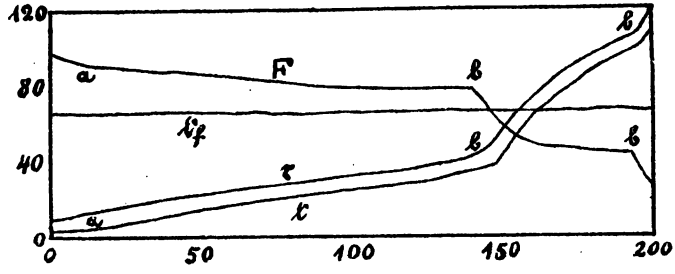


Fig. 6.

leeren Glasbechers zu erhalten. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, sinkt hier der Becher bei Beginn des Versuches a relativ schnell, später bei b, wo die Temperatursteigerung etwas vergrössert wurde, in erhöhtem Grade.

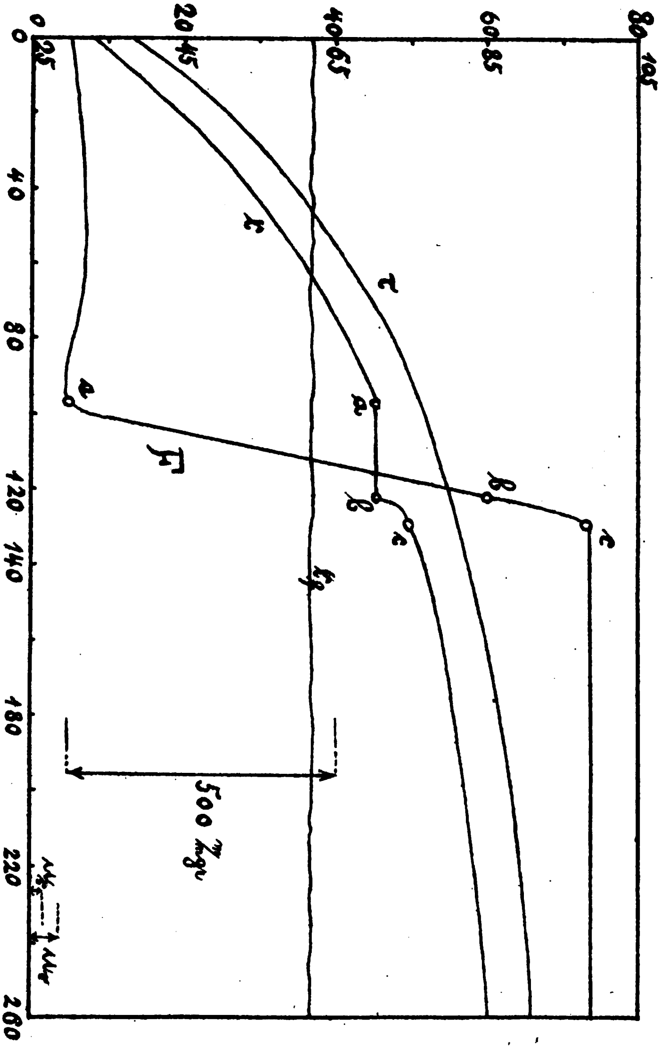


Fig. 7.

Die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist, dass das Öl innerhalb des Bechers der Erwärmung nicht so schnell folgt wie das äussere Bad — direkt ersichtlich an den verschiedenen Angaben beider Temperaturkurven — und, weil deshalb schwerer, den Becher belastet. Trotz der bedeutend geringeren Variation des specifischen Volumens von Wasser war der Umstand, dass der Glaskörper den Becher nicht ausfüllte, Ursache der Differenzen, welche beim leeren Glasbecher fast 50 % betragen, wie die nachfolgende Tabelle einer Aufnahme ersehen lässt; wie die Rechnung ergibt, bewirkt schon der Unterschied von nur 1 Grad (49° auf 50°) bei dem Becher von 30 cm^3 Inhalt eine Gewichtszunahme von 13 mmgr. (= 1 mm Dia, gramm).

Dass bei Vermeidung dieses Umstandes, durch direktes Anhängen des Glaskörpers ohne Becher, vollständig fehlerfreie Resultate erwartet werden dürfen, lassen die Aufnahmen der untersuchten Schmelzkörper erkennen, wo diese Fehlerquelle nicht vorhanden war, da der Stoff den Becher fast vollständig ausfüllte.

Fig. 7 zeigt eine Aufnahme der Volumenänderung von Phosphor in natürlicher Grösse, deren Berechnung (s. Tabelle) günstige Ergebnisse bringt; innerhalb der durch Schätzen noch von halben Millimetern bedingten Genauigkeitsgrenze, stimmen die Resultate mit der Litteratur vollständig überein.

Ein Bild von den in den Tabellen errechneten Resultaten gibt die graphische Darstellung der Volumenänderung als Funktion der Temperatur. (Fig. 8.)

Auf eine neue Verbesserungsfähigkeit der Methode weist eine auffallende Erscheinung im Diagramm Fig. 7, welche bei späteren Untersuchungen Berücksichtigung zu finden hat. Die Auftriebskurve zeigt den Beginn der Volumvergrösserung beim Schmelzen im gleichen Zeitpunkt a an, wo die Temperatur-

kurve die Schmelztemperatur a erreicht hat. Das Ende der Volumgrösserung c fällt jedoch nicht mit dem Verlassen von 44,5° zusammen (b) sondern der Knick c der Volumenänderung gehört zu einer

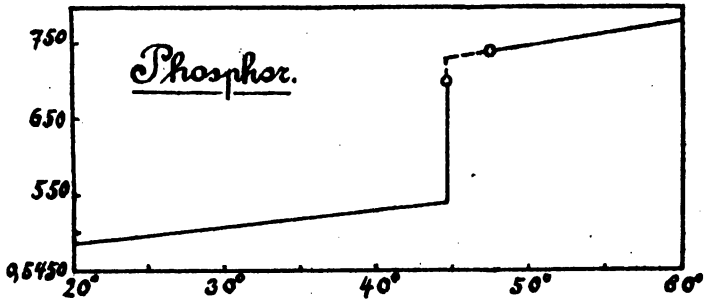


Fig. 8.

Temperatur von 47°. Die Erklärung, dass es trotz langsamer Erwärmung nur schwer gelingt, ein grösseres Temperaturintervall zwischen Bad und Schmelzpunkt gegen Ende dieses Prozesses zu vermeiden, so dass

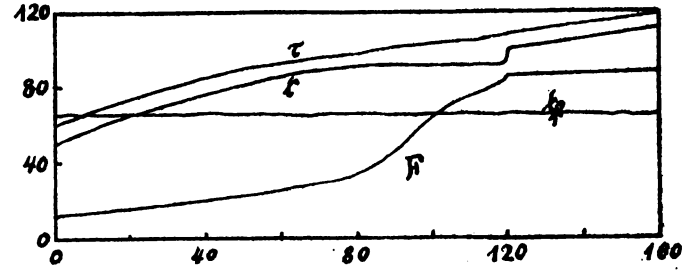


Fig. 9.

es nicht möglich ist, wenigstens bei der schlechten Wärmeleitung von Nichtmetallen eine Überhitzung

des schon geschmolzenen Teiles zu verhindern, gibt den Hinweis, die Stoffmenge zu reduzieren unter Verwendung einer schwächeren Feder.

Dass die Methode auch für Körper anwendbar ist, welche spezifisch leichter als das Bad sind, zeigt ein Versuch mit Stearinsäure. (Fig. 9).

Die Aufhängung des Bechers ist aus der Zeichnung Fig. IV ersichtlich. Besondere Vorsicht muss hier beobachtet werden, dass keine Luft mit eingeschlossen wird, da diese nachher keinen Ausweg finden kann. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedenen Gefässe unter Wasser in einander gebracht und Stearinsäure zuletzt in flüssigem Zustand durch ein Trichterrohr eingefüllt.

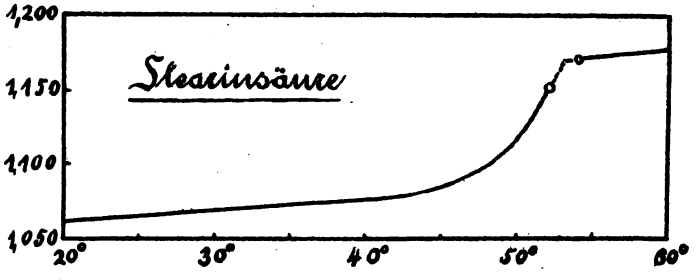


Fig. 10.

Da der Stoff nicht rein sondern ölhaltig war, zeigt die doppelt aufgenommene Kurve keine so einfache Gestalt wie bei Phosphor, indem schon vor dem eigentlichen Schmelzpunkt die übrigen Bestandteile flüssig werden. (Fig. 10).

Schliesslich sei noch ein roher Versuch mitmitgeteilt bei höheren Temperaturen zu arbeiten; einige Male ausgekochtes, bei 320° siedendes Parafin.

öl diente als Badeflüssigkeit, in welcher 80 gr. Zinn zum Schmelzen gebracht wurde.

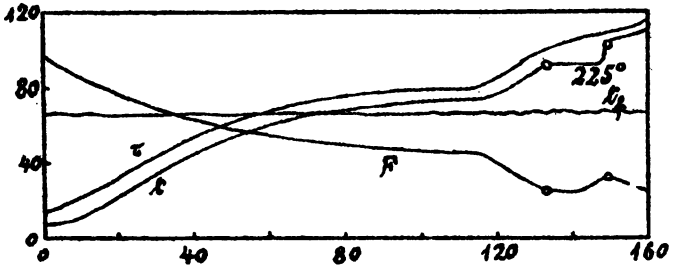


Fig. 11.

Da es sich um ein nur qualitatives Bild handelte, so wurden kleine Konvektionsströmungen nicht beachtet, welche in dem schlechten Wärmeleiter Öl durch zu rasches Erhitzen einmal hervorgerufen, nicht mehr zu beseitigen waren und die Feder in kleine Schwankungen versetzten; das Diagramm (Fig. 11) lässt trotzdem das Schmelzvolumen sehr deutlich erkennen, wenn auch stark reduziert durch die grosse Änderung des spezifischen Gewichtes des Ölbades.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens dürfte hiemit auch für höhere Temperaturen nicht mehr zweifelhaft sein.

Berechnung und Tabellen.

Bezeichnungen:

Körper
- G [gr] Gewicht
- V_{20} [cm³] Volumen bei 20° C
- v (g) spezifisches Volumen (Gewicht)
- t Temperatur.

Becher
- $\mathfrak{G}$ [gr] Gewicht
- $\mathfrak{V}_{20}$ [cm³] Volumen bei 20°
- t Temperatur
- Δ t Temperaturdifferenz vom Anfangszustand
- 3α kubischer Ausdehnungskoeffizient.

Bad
- Γ_{20} [gr] Gewicht der von Körper und Becher verdrängten Flüssigkeit
- $d\Gamma$ [mm und gr] Änderung dieses Gewichtes
- Φ_{20} [cm³] Volumen der von Körper und Becher verdrängten Flüssigkeit
- φ spezifisches Volumen
- τ Temperatur.

F_{mm} Kurvenablesung der Federbewegung

$$d\Gamma_{mm} = F_1 - F_0$$

$$t^0 = \frac{t + \tau}{2}$$

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes resp. Volumens gelten folgende Beziehungen:

$$1.\ v_t = \frac{V_t}{G}$$

$$2.\ V_t = \Phi_\tau - \mathfrak{V}_t$$

$$3.\ \Phi_\tau = (\Gamma_{20} + d\Gamma)\ \varphi_\tau$$

$$4.\ \mathfrak{V}_t = \mathfrak{V}_{20}\ (1 + 3\alpha\Delta t)$$

$$\text{I.}\ v_t = \frac{(\Gamma_{20} + d\Gamma)\ \varphi_\tau - \mathfrak{V}_{20}\,(1 + 3\alpha\Delta t)}{G}$$

Für eine tabellarische Berechnung der erhaltenen Diagramme ist es ungünstig, die Bestimmung des spezifischen Volumens nach der erhaltenen Schlussgleichung I vorzunehmen; die Übersicht besonders bei der logarithmischen Berechnung wird erleichtert durch Verwendung von Gl. 3. u. 4. im Anschluss an die Vereinigung von Gl. 1. u. 2.:

$$\text{II.}\ v_t = \frac{\Phi\tau - \mathfrak{V}_t}{G}$$

Aus den folgenden durchgerechneten Tabellen ist die günstigste Gestaltung derselben zu ersehen, um von der Körpertemperatur t beginnend bei dem spezifischen Volumen zu enden, so dass der Zusammenhang zwischen beiden ohne Weiteres zu übersehen ist. (Bei Wasser ist eine andere Reihenfolge eingehalten, um die Richtigkeit der Methode deutlicher darzulegen.)

Die lineare Beziehung der Thermoelemente erlaubt eine sehr einfache Umrechnung der gewünschten Temperatur $a_t{}^0$ in b_t mm. Zu dem hierzu gehörigen Punkt der Temperaturkurve wird die Abscisse X im Diagramm erhalten; zu dieser zugeordnet ist auf dem gleichen Blatt eine Badtemperatur b_τ mm (umgerechnet $= a_\tau{}^0$), und auf dem Auftriebdiagramm eine bestimmte Ablesung F_0 mm; hat ein folgender gerade so

erhaltener Punkt F_1 mm, so ist die Änderung des Auftriebes $F_1 - F_0 = d\Gamma$ in Millimetern. In Milligramm wird $d\Gamma$ umgerechnet durch den auf dem Diagramm angegebenen Massstab, der durch Aufnahme der z. B. mit einem Gramm beschwerten Federstellung markiert wird.

Um die Temperaturgrade in Millimeter der Ablesung und umgekehrt zu erhalten, dienen folgende beiden Gleichungen:

$$a^0 = (b - u)\ \mathrm{tg}\,\alpha \qquad\qquad b_{mm} = a\ \mathrm{cot}\,\alpha + u$$

$\mathrm{tg}\,\alpha$ ist durch die Anordnung der Apparate bestimmt, u_{mm} der Abstand der willkürlich eingestellten Abrissenachse vom 0Punkt, welcher vor Beginn jedes Versuches auf dem Diagramm verzeichnet wird, so dass u hier einfach abzugreifen ist.

Tabelle zu Diagramm 4.

Konstanten: $tg\alpha = 0{,}855$; $u_\tau = 10$ mm; $u_t = 3$ mm; 1 mm $d\Gamma = 14$ mg.

τ		X	t		φ_τ	Δt	$1+3\alpha\Delta t$	Vt	Γ	$d\Gamma$		
a °	b mm	mm	b mm	a °		$_0$		cm ^{3}	gr	mmgr	mm	mm
24	35	0	29	24	1.0626	0	1,00000	3,431	3,425	0	0	0
30	42	5	34	28	43	6	11	31	18	—7	—0,5	—0,5
40	54	12,6	46	37,5	77	15,5	27	32	06	—19	—1,4	—1,5
50	66	21,7	58	47,5	120	25,5	45	34	392	—33	—2,4	—3,0
60	77	32,5	68,5	57,5	69	35	62	35	77	—48	—3,7	—4,5
67	85	52,5	76,5	64,5	90	39	70	37	69	—56	—4,0	—5,5

Vorletzte Kolonne errechnete Auftriebsablesung.
Letzte Kolonne tatsächliche Diagrammpunkte.

Die beiden Kolonnen zeigen Differenzen, indem ein Teil des im Innern des Bechers befindlichen Wassers (30 cm^3) die Temperatur t besitzt, infolge dessen die Feder beschwert.

Glasbecher G = 8,620 gr; $V_{20} = 3{,}431$ cm^3; $3\alpha = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$

Tabelle zu Diagramm 9 (Fig. 7).

Konstanten: tga = 0,653; u_t = 2 mm; u_τ = 4 mm; 1 mm d Γ = 14 mg.

t		X	τ		F	d Γ		Γ+d Γ	φ_τ	Φ	$\mathfrak{V}$	$V_t = \frac{\Phi - \mathfrak{V}}{G}$
a °	b mm	mm	b mm	a °	mm	mm	mmgr	gr		cm³	cm³	
20	32,5	0	38,5	22,5	5	0	0	31,200	1,0023	31,271	3,431	0,54890
25	40,5	13	46,5	27,5	6	1	14	214	36	326	„	993
30	48	26	54,5	33	6	1	14	214	52	376	„	5096
35	55,5	44	61,5	37	7	2	28	228	65	431	3,432	202
40	63,5	67	69,5	41	7	2	28	228	82	484	„	307
42	66,5	79,5	72	44,5	5	0	0	200	96	499	„	337
43	68	84,5	74	45,5	5	0	0	200	100	511	„	360
44,5	70,5	97	76,5	47	5	0	0	200	106	531	3,433	399
„	„	122	80	49,5	60	55	770	970	117	32,344	„	7002
47,5	75	129	81	50	73,5	68,5	959	32,159	120	545	„	397
50	79	159	85	53	73,5	68,5	959	159	133	588	3,434	480
54	85,5	265	91	57	74	69	966	166	153	659	„	622

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 8.) zu erhalten: $V'_{44,5}$ = 0.37305

Daraus Volumvergrösserung beim Schmelzen $dv_{44,5} = \frac{0,57305}{0,55399} = 1,0344 = 3,44\ \%$.

Phosphor.

G = 50,720 gr. V_{20} = 27,840 cm³.

Becher $\mathfrak{V}_{20}$ = 3,431 cm³; 3a = 1,77.10 − 5.

Phosphor.

$G = 50{,}720$ gr. $V_{20} = 27{,}840$ cm³.
Becher $\mathfrak{B}_{20} = 3.341$ cm³; $3\alpha = 1{,}77 . 10^{-5}$.

Tabelle zu Diagramm 10.

Konstanten: $tg\alpha = 0{,}653$; $u_t = 2$ mm; $u_\tau = 9$ mm; 1 mm dT = 14 mg.

t		X	τ		F	dT		T+dT	φ_τ	Φ	$\mathfrak{B}$	$v_t = \frac{\Phi - \mathfrak{B}}{G}$
a°	b mm	mm	b mm	a°	mm	mm	mmgr	gr		cm³	cm³	
43,5	68,5	15	79	45,5	6,5	0	0	31,210	1,0100	31,521	3,433	0,55381
44,5	70,5	38	81	47	6	$-1/2$	−7	203	106	533	3,433	55403
49	77	52	90	53	73,5	+67	+938	32,148	133	32,575	3,434	57454
59	92	63	104	62	73,5	+67	+938	148	179	732	3,435	57765

$v'_{44{,}5} = 0{,}57299$ und $dv_{44{,}5} = 3{,}42\,\%$

Volumenzunahmen $dv_{44{,}5}$ beim Schmelzen:

	%
nach den Diagrammen	3,4
Omodei und Vicentini [1]	3,5
Erman [2]	3,2
Töpler [3]	3,4
Kopp [4]	3,43
Leduc [5]	3,45
Pisati und Franchis [6]	5,04

1) Beibl. 11, S. 768.
2) Pogg Ann. 1827. Bd. 9. S. 557.
3) Wied. Ann. 1894. Bd. 53. S. 343.
4) Liebig Ann. 1855. Bd. 93. S. 129.
5) Comptes rend. 1891. Bd. 113. S. 259.
6) Ber. der chem. Gesellschaft. 1875.

Stearinsäure

$G = 19{,}600$ gr. $V_{20} = 20{,}845$ cm³

Becher und Glaskugel $\mathfrak{B}_{20} = 8{,}197$ gr; $3\alpha = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$.

Wegen Schwinden des einen Diagrammblattes $X' = \lambda X$

Tabelle zu Diagramm 13. (Fig. 10.)

Konstanten: $\operatorname{tg}\alpha = 0{,}737$; $u_Z = 3$ mm; $u_t = 8$ mm; 1 mm $dT = 24$ mg; $\lambda = 0{,}93$.

t		X	τ		X'	F	dT		$T + dT$	φ_τ	Φ	$\mathfrak{B}$	$v_t = \frac{\Phi \cdot \mathfrak{B}}{G}$
a°	b mm	mm	b mm	a°	mm	mm	mm	mmgr	gr		cm³	cm³	
20	30	0	39,5	23	0	1	0	0	28,930	1,0024	29,042	8,197	1,063
30	43,5	18	53	33	16,5	2	1	24	954	52	128	98	68
40	57	41	66	43	38	9	8	192	29,122	90	389	99	76
45	64	58	73	48	54	14	13	312	242	111	562	200	89
48	68	71	77	51	66	18	17	408	338	124	730	01	98
50	71	88	81	54	82	30,5	29,5	708	688	138	30,024	01	114
52	74	106	85	56,5	99	59	58	1392	30,322	150	760	02	150
54	76	120	87	58	112	74	73	1752	31,682	158	31,176	02	172
60	84	136	90	60,5	126	77	76	1824	754	172	280	03	177
65	91	158	97	65,5	147	77	76	1824	754	200	382	04	182
67	95,5	168	101	67,5	156	76,5	75,5	1812	742	211	390	04	184

Schmelzvolumenänderung nach der graphischen Konstruktion $dv = \frac{1{,}151}{1{,}078} = 1{,}068 = 6{,}8\,\%$

Tabelle zu Diagramm 14.

Konstanten: $tg\alpha = 0{,}737$; $u_t = 3$ mm; $u_\tau = 8$ mm; 1 mm d $\Gamma = 24$ mg; $\lambda = 0.93$.

t		X	τ		X'	F	d Γ		Γ+d Γ	φ_τ	Φ	$\mathfrak{V}$	$v_t = \frac{\Phi - \mathfrak{V}}{G}$
a^0	b mm	mm	b mm	a^0	mm	mm	mm	mmgr	gr		cm^3	cm^3	
20	30	6	43	25,5	5,5	2	0	0	28.920	1,0030	29,042	8,197	1,063
30	43,5	16	55	34,5	15	4,5	2,5	60	980	57	128	8	068
40	57	33	66	42,5	30,5	11,5	9,5	228	29,148	77	329	9	078
45	64	48	72,5	47,5	44,5	17	15	360	280	109	595	8,200	090
48	68	58	76	50	54	21	19	456	376	120	757	1	099
50	71	70	80,5	53,5	65	29	27	648	568	136	939	1	1,112
52	74	86	85	57	80	56	54	1296	30,216	153	30,677	2	147
54	76	104	89	59,5	96	79	77	1848	768	167	31,279	2	177
60	84	108	90	60,5	100	80	78	1872	792	172	307	3	179
65	91	125	97	65,5	116	80	78	1872	792	200	396	4	183
69	97	141	102	69,5	131	80	78	1872	792	233	449	4	187

$dv = 6{,}6\,\%$.

Stearinsäure.

$G = 19{,}600$ gr. $V_{20} = 20{,}845$ cm^3.

Becher und Glaskugel $\mathfrak{V}_{20} = 8{,}197$ gr. $3a = 1{,}77.10^{-5}$.

Zinn.

Diagramm (Fig. 11) ist einer Berechnung nicht fähig, da der Körper (81,400 gr) nur den dritten Teil des Bechervolumens erfüllte, so dass das der Temperatursteigerung nicht folgende Ölvolumen den Auftrieb beeinflusst.

Resultate.

Bei Verwendung des archimedischen Prinzips zur Bestimmung von Volumenänderungen beim Schmelzen in kontinuirlicher, nicht stufenweiser Folge sind folgende Punkte zu beachten.

1. Die Erwärmung hat möglichst langsam und gleichmässig zu geschehen, so dass das Bad schichtweise von oben nach unten erhitzt wird.
2. Die Badtemperatur ist an einer bestimmten Stelle zu messen.
3. Das Bad muss vollkommen luftfrei sein; dazu ist es wiederholt auszukochen und zwar unmittelbar vor seiner Benutzung.
4. Der Körper darf nicht zu gross sein, um neben dem Vorteil der Homogenität eine gleiche Temperierung desselben zu erhalten.
5. Der Körper muss den Becher möglichst vollständig ausfüllen.
6. Um Störungen der Jolly'schen Feder und der Galvanometer zu vermeiden, muss die Laboratoriumtemperatur konstant sein; auch ist der Arbeitsraum längere Zeit vor Beginn der Aufnahme zu verlassen, und die Schaltung von aussen zu betätigen.

Diese Ergebnisse des Versuchs, die hydrostatische Methode zur Bestimmung von Volumenänderungen beim Schmelzen weiter auszubilden, dürften vielleicht zu dem Urteil führen, dass innerhalb des gleichen Anwendungsgebietes dieselbe dem Dilatometer nicht nur als gleichwertig, sondern sogar als überlegen angesehen werden kann.

Dass das Dilatometer nicht allen Forderungen genügt, beweist die eine Tatsache, dass trotz der grossen Menge Material erst von so wenig Körpern die Volumenänderungen erforscht sind. An dem schwachen Punkt nun der Dilatometermethode, einer geringen quantitativen Leistungsfähigkeit setzt das neue Verfahren ein, und bringt durch das automatische Registrieren die Möglichkeit, für zahlreiche Substanzen die Volumenänderung beim Schmelzen zu bestimmen.

Der Einwand, dass nach den erbrachten Ergebnissen der untersuchten Körper die Genauigkeitsgrenze eine geringere ist als die des Dilatometers, ist nicht stichhaltig, indem für die grosse Menge Stoffe eine Kenntnis bis in die zweite und dritte Dezimale genügend ist, und einer besonderen Forderung nach grosser Genauigkeit die Methode durch eine kleine Modifikation in hohem Grade nachkommen kann, nämlich durch Ersetzen der Registrierung durch Ablesen mittels Fernrohr; denn die enge Genauigkeitsgrenze beruht nicht auf dem hydrostatischen Prinzip sondern ist gegeben durch die Breite des Diagrammbogens und die Schärfe der Zeichnung.

Somit ist die entwickelte Methode auch in Bezug auf die Genauigkeit dem Dilatometer mindestens gleichwertig zu erachten.

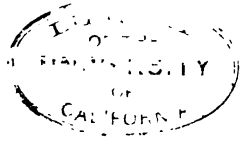
Aufgabe späterer Untersuchungen wird es sein, das beherrschte Gebiet auf höhere Temperaturen auszudehnen; dabei soll die Spiralfeder wegen der immerhin lästigen grossen Temperaturempfindlichkeit durch eine

Waage ersetzt werden, an deren Drehpunkt ein Spiegel angebracht ist; die dem wechselnden Auftrieb das Gleichgewicht haltende Gegenkraft wird durch einstellbare Tieferlegung des Schwerpunktes erhalten.

Von Nebenresultaten ist zu erwähnen, dass die Bearbeitung des Phosphor mit der Litteratur übereinstimmende Resultate ergeben hat, und betreff Zinn die Diagramme eine Volumenausdehnung anzeigen, wodurch der Widerspruch zwischen E. Wiedemann[1]) Töpler[2]), u. a. einerseits und Nies u. Winkelmann[3]) andrerseits zu gunsten der ersteren endgültig gelöst sein dürfte.

---

1) Wied. Ann. 1883. Bd. 20. S. 233.
2) l. c. S. 346.
3) l. c. S. 46.



Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Alfred Hess, evangelischer Konfession, am 27. Januar 1876 zu Alexandrien (Aegypten) als Sohn des dortigen Kaufmanns Christian Hess und seiner Ehefrau Marguerite geb. Bühler. 1882 und 1883 besuchte ich die Volksschule in Triest und Graz, darauf bis zu meinem 13. Lebensjahre die deutsche Schule in Alexandrien. 1889 trat ich zu Würzburg in das k. alte Gymnasium ein, dessen Schüler ich von der dritten Klasse bis zu bestandenem Absolutorium 1896 war. Im folgenden Jahre genügte ich als bayrischer Staatsangehöriger (heimatsberechtigt in Wunsiedel, Oberfranken) meiner Militärpflicht in München, beim 1. Feldartillerie-Regiment, dem ich jetzt als Reserveoffizier angehöre.

Bis Sommer 1902 widmete ich mich Ingenieurstudien im Maschinenbau an der technischen Hochschule zu München, wo ich 1900 die Admission und zwei Jahre darauf das Diplomexamen bestand. Bei einem Besuche in meinem Geburtslande erhielt ich Gelegenheit für die Firma Siemens und Halske am Suezkanal beim Bau einer elektrischen Zentrale tätig zu sein, was mein Bleiben bis Ostern 1903 veranlasste. Im Sommersemester 1903 gehörte ich der Heidelberger Universität an, fand dann bis November des gleichen Jahres Beschäftigung im Konstruktionsbureau der Frankfurter Maschinenfabrik Pokorny & Wittekind, um mich darauf experimentellen Untersuchungen im physikalischen Institut der Erlanger Universität zu widmen. Vor Abschluss dieser Arbeiten nahm ich Oktober 1904 die Stelle eines Assistenten am physikalischen Institut der Universität zu Königsberg an und legte am 4. Januar 1905 vor der hohen phisolophischen Fakultät der k. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen das Doktorexamen mit Erfolg ab.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann im physikalischen Institut der Universität Erlangen im Winter und Sommer-Semester 1904 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Professoren Dr. E. Wiedemann und Dr. G. C. Schmidt für die liebenswürdige stete Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

YC 11259